

УДК 543.253:546.791.6

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ УРАНИЛА В КИСЛЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

А.В. Трубачев, Е.А. Суханов

*Институт прикладной механики УрО РАН
Ижевск, 426067, Т. Барамзиной, 34
iptm@udman.ru*

Поступила в редакцию 5 сентября 2007 г.

Изучено вольтамперометрическое поведение ионов уранила в системах янтарная кислота-тетраборат натрия, аминокислота-хлористоводородная кислота-хлорид натрия, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью (диметилсульфоксид-ДМСО, диметилформамид-ДМФА). Описаны механизмы электродных реакций, найден состав электрохимически-активных комплексов уранила с ДМСО и ДМФА, оценено влияние ряда сопутствующих элементов на вольтамперометрическое поведение урана (VI) в исследованных растворах.

Ключевые слова: вольтамперометрия, уран, органические растворители, карбоновые кислоты.

Трубачев Алексей Владиславович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, зав. отделом гетерогенных процессов Института прикладной механики УрО РАН.

Область научных интересов – электрохимические методы анализа, анализ природных и технических объектов, разработка новых селективных методов вольтамперометрического определения р-, d- и f-элементов.

Автор более 230 научных публикаций.

Суханов Евгений Александрович – научный сотрудник Института прикладной механики УрО РАН.

Область научных интересов - вольтамперометрия f-элементов в смешанных минерально-органических электролитах, химия комплексных соединений.

Автор 11 научных публикаций.

Введение

Изучению вольтамперометрического поведения ионов f-элементов, в т.ч. урана, с целью разработки новых, более эффективных способов их электрохимического определения посвящен ряд работ, однако предлагаемые методики зачастую трудоемки либо недостаточно селективны [1-3]. Ранее авторами было показано, что применение смешанных минерально-органических растворов в качестве фоновых электролитов заметно расширяет возможности вольтамперометрического определения ионов р- и d-элементов в пробах сложного химического состава, упрощает аналитическую процедуру, повышает селективность электроаналитических реакций благодаря образованию смешанолигандных комплексов с различной электрохимической активностью [4, 5]. Управление селективностью и точностью вольтамперометрического определения достигается как за счет изменения состава электрохимических активных форм, так и создания условий, изменяющих кинетические параметры электродного процесса и влияющих на природу аналитического сигнала [6, 7]. Применение смешанных минерально-органических электролитов в зависимости от соотношения концентраций

неорганического компонента и органического растворителя позволяет создавать оптимальные условия для проявления четких аналитических сигналов определяемых элементов без их разделения и отделения от компонентов основы, что особенно важно при анализе сложных продуктов.

Известно, что уран (VI) электрохимически активен на фоне целого ряда электролитов, в т.ч. обладающих буферным действием, например таких, как янтарная кислота-тетраборат натрия, аминокислота-хлороводородная кислота-хлорид натрия и др. В связи с этим представляло интерес изучить вольтамперометрическое поведение урана в данных буферных средах в присутствии органических растворителей с высокой сольватирующей способностью (ДМСО, ДМФА) с целью применения указанных систем для селективного определения урана в сложных по составу объектах.

Экспериментальная часть

Вольтамперометрические измерения проводили на универсальном полярографе ПУ-1 с линейной разверткой потенциала при температуре $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ по 3-х электродной схеме. В качестве рабочего электрода использовали стационарный ртутноплочный электрод на серебряной подложке, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая спираль. Растворы урана (VI) готовили растворением навески нитрата уранила в дистиллированной воде с добавлением раствора азотной кислоты до значения $\text{pH} = 1,0$. Точную концентрацию урана (VI) устанавливали комплексонометрическим титрованием в присутствии ПАН [8]. В качестве составляющих фона использовали ДМСО, ДМФА, хлорид и тетраборат натрия, аминокислотную, янтарную и хлористоводородную кислоты марки ч.д.а. Рабочие растворы для полярографирования готовили смешением аликвот урана (VI) и составляющих фона с последующим доведением рабочих растворов до метки дистиллированной водой в колбах емк. 50 дм^3 . Непосредственно перед измерениями растворы деаэрировали аргоном в течение 10 мин.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что на фоне 0,1 М растворов «янтарная кислота-тетраборат натрия» и «аминокислота-хлорид натрия-хлористоводородная кислота» уран (VI) дает катодные пики в области потенциалов от -0,5 до -1,5 В. Однако в данных условиях присутствие сопутствующих элементов, в частности ряда d-элементов и РЗЭ, оказывает мешающее влияние на формирование четких аналитических сигналов урана (VI), в связи с чем изучено влияние ДМСО и ДМФА на вольтамперометрическое поведение деполаризатора в данных системах.

1. Система янтарная кислота- тетраборат натрия- ДМСО

Введение ДМСО в систему янтарная кислота-тетраборат натрия и увеличение его концентрации приводит к сдвигу потенциала восстановления урана (VI) в область более отрицательных значений, при этом максимальный ток уменьшается (рис. 1) и линейно зависит от содержания урана в области его концентраций $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

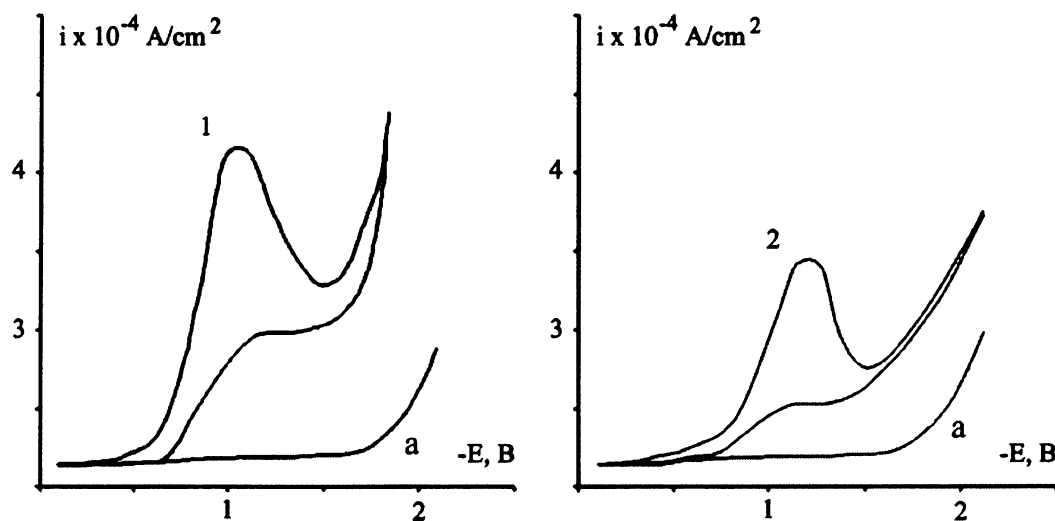


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л U(VI) на фоне 0,1 М раствора тетрабората натрия и янтарной кислоты в присутствии 0,5 М (1) и 2,0 М (2) ДМСО; а - фоновая кривая, $v = 0,1$ В/с.

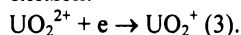
Анализ логарифмической зависимости плотности катодного тока урана (VI) от скорости сканирования потенциала показал, что тангенсы углов наклона прямых ($\lg i_k - \lg v$) принимают значения от 0,24 до 0,33, что указывает на диффузионно-кинетический характер предельного тока.

Сопоставление экспериментальных значений катодного тока с вычисленными по уравнениям для обратимого(1) и необратимого(2) процессов:

$$I_k^{обр} = 2.72 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} c A \quad \text{и} \quad (1)$$

$$I_k^{необр} = 3.01 \cdot 10^5 n(\alpha n)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} c A, \quad (2)$$

где n – число электронов, участвующих в электродном процессе; α – коэффициент переноса катодного процесса; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; ν – скорость изменения потенциала, В/с ; c – концентрация деполяризатора, мМ и A – поверхность электрода, см^2 [9, 10], показало удовлетворительное согласование экспериментальных значений с вычисленными по уравнению для одноэлектронного необратимого процесса, который можно представить следующей схемой:



На необратимость электродного процесса также указывают значения коэффициентов переноса катодных и анодных процессов (табл. 1). Следует отметить, что величины стандартной константы скорости электронного переноса, k_{sh} , лежат в области значений, близких к квазиобратимому процессу, что может быть вызвано наличием в системе двуядерных частиц $\text{U(VI)} \cdot \text{U(V)}$ [11].

Таблица 1

Вольтамперометрические характеристики урана (VI) в системе янтарная кислота- тетраборат натрия-ДМСО, концентрация $\text{U(VI)} - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{pH} = 3,5$

$C_{\text{дмсо}}$, <u>моль</u> л —	Потенциал катодного пика, -В	Значение тока пика, $\times 10^4$, А/см ²			Коэффициенты переноса процессов:		Стандартная константа скорости электронного переноса, $\times 10^5$
		най- дено	вычислено по уравнению для процесса:		катод- ного	анодного	
			обрати- мого	необра- тимого			
0,00	1,03	4,46	16,13	4,95	0,21	0,16	2,35
0,79	1,07	4,12	14,79	4,88	0,21	0,14	2,39
1,57	1,09	4,10	11,21	3,66	0,19	0,14	2,43
2,36	1,17	3,91	10,25	3,15	0,18	0,12	2,69
3,14	1,33	3,50	9,30	2,73	0,17	0,11	2,29
3,93	1,40	3,03	8,82	2,54	0,16	0,11	2,44

Смещение потенциала катодного пика урана (VI) к более отрицательным значениям, при введении в систему ДМСО указывает на протекание процессов комплексообразования с ионами деполяризатора. Изучение зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена [12] урана (VI) от концентрации ДМСО позволило определить в соответствии с уравнениями:

$$\frac{\Delta E_{рав}}{\Delta \lg C_Y} = -p_1 \cdot 2,3 \frac{RT}{nF}, \quad (4)$$

$$\frac{\Delta \lg i_0}{\Delta \lg C_Y} = p_2 - \beta p_1, \quad (5)$$

$$E_{\delta\delta\delta}^{eii\ i\ e} - E_{\delta\delta\delta}^{i\ \delta} = -2,3 \frac{RT}{nF} (\lg \beta + p_1 \lg C_Y), \quad (6)$$

(где $E_{рав}$ – равновесный потенциал, C_Y – концентрация лиганда, i_0 – плотность тока обмена, β – константа устойчивости комплекса, $E_{рав}^{компл}$ – равновесный потенциал для комплексного иона, $E_{рав}^{ме}$ – равновесный потенциал для простого иона) состав частиц, преобладающих в растворе (с числом лигандов p_1) и разряжающихся на электроде (с числом лигандов p_2), а

также оценить значение константы устойчивости образующихся комплексов (табл. 2). На основании выполненных расчётов можно предположить следующую схему протекания электрохимической реакции (bf – буферное окружение):



2. Система янтарная кислота – тетраборат натрия – ДМФА

Введение ДМФА в систему янтарная кислота-тетраборат натрия и увеличение его концентрации приводит к сдвигу потенциала восстановления урана (VI), как и в случае с ДМСО, в область более отрицательных значений при этом максимальный ток также несколько уменьшается. Линейная зависимость величины предельного тока от содержания урана(VI) в растворе соблюдается в области его концентраций от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Найдено, что предельный ток имеет диффузионно-кинетический характер, но с большим кинетическим вкладом по сравнению с диметилсульфоксидной системой. Сопоставление экспериментальных значений катодного тока с вычисленными по уравнениям (1) и (2) показало удовлетворительное согласование экспериментальных значений с вычисленными по уравнению для одноэлектронного необратимого процесса. В табл. 3 приведены вольтамперометрические характеристики урана(VI) в исследуемых условиях. Установлено, что электрохимический процесс протекает по схеме, аналогичной для системы с ДМСО. Табл. 4 иллюстрирует состав и устойчивость образующихся комплексов.

Таблица 2

Данные для расчета состава и устойчивости диметилсульфоксидных комплексов урана(VI), образующихся в системе янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМСО

$C_{дмсo}$, моль/л	$\lg C_{дмсo}$	Равновесный потенциал, -В	$-\lg i$	p_1	p_2	Константа устойчивости
0,79	-0,10	0,386	2,97	0,13	1,00	$3,37 \cdot 10^{-5}$
1,57	0,20	0,389	3,28			
2,36	0,37	0,391	3,71			
3,14	0,50	0,394	3,73			
3,93	0,59	0,398	3,74			

Таблица 3

Вольтамперометрические характеристики урана (VI) в системе янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМФА, концентрация U(VI) - $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH = 3,5

$C_{дмфа}$, <u>МОЛЬ</u> л	Потенциал катодного пика, -В	Значение тока пика, $\times 10^4$, А/см ²			Коэффициенты переноса процессов:		Стандартная константа скорости электронного переноса, $\times 10^5$
		най- дено	вычислено по уравнению для процесса:				
			обрати- мого	необра- тимого	катод- ного	анод- ного	
0,00	1,15	3,75	7,88	2,97	0,22	0,21	0,93
0,73	1,27	3,42	7,39	2,54	0,21	0,20	1,21
1,45	1,29	2,59	5,49	1,86	0,20	0,16	1,60
2,17	1,37	2,18	5,01	1,62	0,19	0,15	1,81
2,90	1,53	2,07	4,53	1,35	0,17	0,13	2,08
3,62	1,57	2,02	4,52	1,31	0,16	0,13	2,34

Данные для расчета состава и устойчивости диметилформамидных комплексов урана(VI), образующихся в системе янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМФА, представлены в указанной таблице.

3. Система аминокусная кислота-хлористоводородная кислота-хлорид натрия-ДМСО

Добавление ДМСО в хлоридный раствор аминокислоты и увеличение его концентрации приводит к сдвигу потенциала восстановления урана (VI) в область более отрицательных значений, при этом предельный ток уменьшается и линейно зависит от содержания урана(VI) в растворе в области концентраций $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 2).

Из логарифмических зависимостей плотностей катодных токов урана(VI) от скорости сканирования потенциала найдены тангенсы углов наклона соответствующих прямых, которые принимают значения от 0,34 до 0,50, что указывает на диффузионный характер предельного тока. Сопоставление экспериментальных значений катодного тока с вычисленными по уравнениям (1) и (2) для обратимого и необратимого процессов показало удовлетворительное согласование экспериментальных значений с вычисленными по уравнению для одноэлектронного необратимого процесса. На необратимость электродного процесса также указывают значения константы скорости электронного переноса, k_{sh} , и значения коэффициентов переноса катодного и анодного процессов (табл. 5).

Таблица 4

Данные для расчета состава и устойчивости диметилформамидных комплексов урана(VI), образующихся в системе янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМФА

$C_{\text{дмфа}}$, моль/л	$\lg C_{\text{дмфа}}$	Равновесный потенциал, -В	$-\lg i$	p_1	p_2	Константа устойчивости
0,73	-0,14	0,312	2,23	0,2	1,3	$2,17 \cdot 10^{-5}$
1,45	0,16	0,296	2,34			
2,17	0,34	0,252	2,70			
2,90	0,46	0,204	3,02			
3,62	0,56	0,187	3,11			

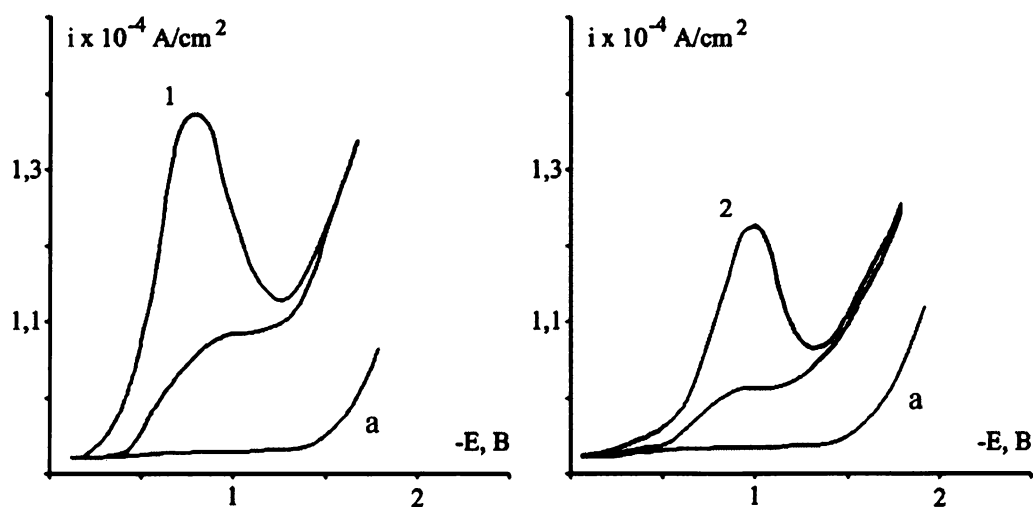


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л урана (VI) на фоне 0,1 М раствора хлористоводородной кислоты, хлорида натрия и аминокислоты в присутствии 0,5 М (1) и 2,0 М (2) ДМСО; а – фоновая кривая, $v = 0,1$ В/с

Анализ зависимостей равновесного потенциала и тока обмена урана (VI) от концентрации ДМСО позволил определить состав частиц, преобладающих в растворе и разряжающихся на электроде (табл. 6), что указывает на протекание электрохимической реакции согласно общей схеме (7).

4. Система аминокислота-хлористоводородная кислота-хлорид натрия- ДМФА

Введение ДМФА в хлоридный раствор аминокислоты и увеличение его концентрации приводит к аналогичному для вышеприведенной системы эффекту, при этом область линейной зависимости предельного тока от концентрации урана(VI) находится в диапазоне его содержаний от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 5

Вольтамперометрические характеристики урана (VI) в системе аминокислота-хлористоводородная кислота-хлорид натрия-ДМСО, концентрация U(VI) - $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH = 2,0

$C_{\text{дмсо}}$, <u>МОЛЬ</u> л	Потенциал катодного пика, -В	Значение тока пика, $\times 10^4$, А/см ²			Коэффициенты переноса процессов		Стандартная константа скорости электронного переноса, $\times 10^5$
		найде- но	вычислено по уравнению для процесса:		катод- ного	анодного	
			обрати- мого	необра- тимого			
0,00	0,88	1,17	3,84	1,29	0,22	0,19	1,49
0,79	0,91	1,15	3,57	1,25	0,21	0,18	1,69
1,57	0,95	1,13	3,34	1,20	0,21	0,17	1,72
2,36	1,02	1,11	2,86	1,19	0,19	0,14	1,88
3,14	1,04	1,10	2,62	1,15	0,18	0,14	1,94
3,93	1,06	1,09	2,60	1,10	0,15	0,13	2,38

Таблица 6

Данные для расчета состава и устойчивости диметилсульфоксидных комплексов урана(VI), образующихся в системе аминокислота-хлористоводородная кислота-хлорид натрия-ДМСО

$C_{\text{дмсо}}$, моль/л	$\lg C_{\text{дмсо}}$	Равновесный потенциал, -В	$-\lg i$	p_1	p_2	Константа устойчивости
0,79	-0,10	0,196	2,38	0,1	0,6	$2,71 \cdot 10^{-2}$
1,57	0,20	0,186	3,52			
2,36	0,37	0,178	3,65			
3,14	0,50	0,163	3,70			
3,93	0,59	0,155	3,84			

Таблица 7

Вольтамперометрические характеристики урана (VI) в системе аминокислота-хлористоводородная кислота-хлорид натрия-ДМФА, концентрация U(VI) - $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH = 2,0

Потенциал ДМФА, концентрация $C(VI) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $pH = 2,0$							
$C_{\text{дмфа}}$, <u>МОЛЬ</u> л	Потенциал катодного пика, -В	Значение тока пика, $\times 10^4$, А/см ²			Коэффициенты переноса процессов		Стандартная константа скорости электронного переноса, $\times 10^5$
		найде- но	вычислено по уравнению для процесса:		катод- ного	анодного	
			обрати- мого	необрати- мого			
0,00	1,07	1,41	4,08	1,67	0,22	0,14	1,27
0,73	1,09	1,35	3,82	1,56	0,21	0,13	1,41
1,45	1,11	1,31	3,58	1,45	0,15	0,13	1,45
2,17	1,14	1,28	3,34	1,35	0,13	0,12	1,51
2,90	1,18	1,21	3,10	1,20	0,12	0,11	1,67
3,62	1,21	1,13	2,86	1,08	0,11	0,10	1,81

Найдено, что электровосстановление урана (VI) протекает необратимо с участием одного электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока. В табл. 7 приведены вольтамперометрические характеристики урана (VI) в хлоридных растворах аминокислот, содержащих ДМФА, в табл. 8 представлены расчетные данные для определения состава частиц, преобладающих в указанных растворах и разряжающихся на электроде.

Анализ степени селективности электровосстановления и точности (m – отношение погрешностей) при определении U(VI) в присутствии органического растворителя и без него, позволяет сделать вывод о том, что присутствие органических растворителей с высокой сольватирующей способностью обеспечивает более селективное и точное определение урана (VI), чем в их отсутствие (табл. 9).

Таблица 8

Данные для расчета состава и устойчивости диметилформамидных комплексов урана(VI), образующихся в системе аминокислота-хлористоводородная кислота-хлорид натрия-ДМФА

$C_{\text{дмфа}}, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$\lg C_{\text{дмфа}}$	Равновесный потенциал, -В	$-\lg i$	p_1	p_2	Константа устойчивости
0,73	-0,14	0,193	2,95	0,1	1,0	$5,80 \cdot 10^{-2}$
1,45	0,16	0,170	3,04			
2,17	0,34	0,161	3,15			
2,90	0,46	0,150	3,31			
3,62	0,56	0,141	3,61			

Таблица 9

Показатели точности (m) и селективности вольтамперометрического определения урана (VI) в изученных системах

№ п/п	Система	$m = \frac{D}{D_{\text{ор}}}$	Допустимые соотношения концентраций U(VI) и сопутствующих элементов (СЭ) при определении урана		
			в отсутствии органического растворителя		в присутствии органического растворителя
			СЭ	соотношения	
1.	Уран (VI)-янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМСО	1,2	Fe, Co, Ni,	1:5	1:100
2.	Уран (VI)-янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМФА	1,2	Ti, Zr, Nb	1:10	1:100
3.	Уран (VI)-аминоуксусная кислота-хлорид натрия-тетраборат натрия-ДМСО	1,5	Mo, W	1:2	1:50
4.	Уран (VI)-аминоуксусная кислота- хлорид натрия-тетраборат натрия-ДМФА	1,7	Pr, Eu, Ho, Lu	1:0,5	1:2

ЛИТЕРАТУРА

- Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. М.: Наука, 1966. 380 с.
- Долежал Я. Полярографический анализ минерального сырья / Я. Долежал, Й. Мусил. М.: Мир, 1980. 262 с.
- Sander S. Simultaneous adsorptive stripping voltamperometric determination of molybdenum(VI), uranium(VI), vanadium(V) and antimony(III) // Analytica Chimica Acta. 1999. V. 394. P. 81-89.
- Трубачев А.В. Концентрированные растворы минеральных кислот и смешанные растворители – фоновые электролиты в полярографии легкогидролизуемых ионов металлов / А.В. Трубачев, Д.И. Курбатов // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50, №7. С. 761-765.
- Трубачев А.В. Вольтамперометрия p-, d- и f-элементов в минерально-органических фоновых электролитах // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, № 12. С. 1264-1270.

6. Yantasee W. Carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid functionalized mesoporous silica: a new mercury-free sensor for uranium detection / W. Yantasee, Y. Lin, G.E. Fryxell // *Electroanalysis*. 2004. V. 16, № 10. P. 870-873.
7. Lin L. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode / L. Lin, S. Thongngamdee, J. Wang // *Analytica Chimica Acta*. 2005. V. 535, № 1-2. P. 9-13.
8. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. М.: Химия, 1970. 320 с.
9. Randless J.E.B. A cathode ray polarography. Part II. The current-voltage curves // *Transactions of the Faraday Society*. 1948. V. 44, № 5. P. 327-338.
10. Delahay P. Theory of irreversible waves in oscillographic polarography // *Journal of the American Chemical Society*. 1953. V. 75, № 5. P. 1190-1196.
11. Zanello P. Electrochemical behavior of uranyl (VI) ion in different nonaqueous solvents / P. Zanello, A. Cinquantini, G.A. Mazzochini // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1982. V. 131. P. 215-227.
12. Ватаман И.И. Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа / И.И. Ватаман, Е.Г. Чикризова. Кишинев: РИО АН Молд.ССР, 1969. 120 с.

THE VOLTAMMETRIC BEHAVIOR OF URANIUM (vi) IONS IN ACID AQUA-ORGANIC MEDIUMS

A.V. Trubachev, E.A. Sukhanov

The voltammetric behavior of uranyl ions in systems: succinic acid-sodium tetraborate, glycine-hydrochloric acid-sodium chloride, containing organic solvents with high solvation ability (dimethylsulfoxide - DMSO, dimethylformamide - DMFA) has been studied. The electrode reactions mechanisms and electrochemical-active complexes of uranium (VI) with DMSO and DMFA has been described. Effect of associated elements on the voltammetric behavior of uranium (VI) was estimated.

Keywords: voltammetry, uranium, organic solvents, carbonic acids.